

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220226

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

---

(51)Int.Cl.

C04B 35/46

C04B 35/495

H01L 41/187

---

(21)Application number : 2000-030731

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 08.02.2000

(72)Inventor : TSUKADA GAKUO

HIROSE MASAKAZU

TERAUCHI JUNJI

---

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic free from lead, having the high Curie point, and further having excellent piezoelectric characteristics.

SOLUTION: This piezoelectric ceramic is a bismuth layered compound containing MII, Bi, Ti, Ln and O (MII is at least one kind of elements selected from Sr, Ba and Ca; and Ln is at least one element selected from lanthanides), and contains  $\text{MII} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$  type crystal. Further, the molar ratio  $\text{Ln}/(\text{Sr}+\text{Ln})$  satisfies the inequality:  $0 < \text{Ln}/(\text{Sr}+\text{Ln}) < 0.5$ , and the molar ratio  $4\text{Bi}/\text{Ti}$  satisfies the formula:  $4.000 < 4\text{Bi}/\text{Ti} \leq 4.030$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3367929

[Date of registration] 08.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] When at least one sort of elements chosen from Sr, Ba, and calcium are expressed with MII and at least one sort of elements chosen from a lanthanoids are expressed with Ln, It is a bismuth stratified compound containing MII, Bi, Ti, Ln, and O. Electrostrictive ceramics whose mole-ratio  $\text{Ln}/(\text{Sr}+\text{Ln})$  is  $0 < \text{Ln}/(\text{Sr}+\text{Ln}) < 0.5$  including a  $\text{MII Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal and whose mole-ratio  $4 \text{ Bi}/\text{Ti}$  is  $4.000 < 4 \text{ Bi}/\text{Ti} \leq 4.030$ .

[Claim 2] Electrostrictive ceramics of claim 1 containing Mn oxide.

[Claim 3] Electrostrictive ceramics of claim 2 the content of Mn oxide converts into MnO and is [ claim ] under 0.62 mass %.

[Claim 4] One electrostrictive ceramics of claims 1-3 containing Co oxide.

[Claim 5] Electrostrictive ceramics of claim 4 whose content of Co oxide is under 0.7 mass % in CoO conversion.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrostrictive ceramics which it can be broad in fields, such as a resonator and a pressure sensor, and can be applied to them.

[0002]

[Description of the Prior Art] A piezo electric crystal is an ingredient which has the piezo-electric effect from which electric polarization changes, and the inverse piezoelectric effect which generates distortion by impressing electric field by receiving stress from the exterior. The piezo electric crystal is applied to the sensor for measuring a pressure and deformation, the resonator, the actuator, etc.

[0003] The great portion of piezoelectric material by which current utilization is carried out has the common ferroelectric which has perovskite structures, such as a PZT (PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> solid solution) system of tetragonal system or a rhombohedral system, and PT (PbTiO<sub>3</sub>) system of tetragonal system. And the correspondence to various demand characteristics is aimed at by adding various accessory constituents to these.

[0004] However, the piezoelectric material of a PZT system or PT system has many whose Curie point is about 300-350 degrees C in a practical presentation. On the other hand, since the processing temperature in the present soldering process is usually 230-250 degrees C, the piezoelectric material whose Curie point is about 300-350 degrees C tends to produce property degradation in a soldering process. And if the solder (lead-free soldering) which does not contain lead is put in practical use, the processing temperature in a soldering process will become still higher. Therefore, it is very important to make the Curie point of piezoelectric material high.

[0005] Moreover, since these lead system piezoelectric material contains volatile, very high lead oxide (PbO) in the large quantity (60 - 70 mass % extent) also at low temperature, it is not desirable from the field of an ecological standpoint and prevention of pollution. In case these lead system piezoelectric material is manufactured as the ceramics or a single crystal, heat treatment of baking, melting, etc. is unescapable, and when it thinks on industrial level, specifically, volatilization into the atmospheric air of the lead oxide which is a volatile component, and a diffusing capacity become very abundant. Moreover, although the lead oxide emitted in a manufacture phase is recoverable, when the lead oxide contained in the piezoelectric material paid for the commercial scene as an industrial product cannot be collected by the most in the present condition, and these are large and it is emitted into an environment, becoming the cause of a public nuisance is not avoided.

[0006] Although BaTiO<sub>3</sub> of the perovskite structure belonging to tetragonal system is well known as a piezoelectric material which does not contain lead at all, for example, since this has the Curie point as low as 120 degrees C, it is not practical. Moreover, although the TiO(Bi(1-x)<sup>1/2</sup>Na<sup>1/2</sup>)<sub>3</sub>-xNaNbO<sub>3</sub> solid solution of a perovskite structure is indicated by JP,9-100156,A, that to which the Curie point exceeds 370 degrees C is not indicated by this official report.

[0007] As a piezo electric crystal as for which the Curie point is made to 500 degrees C or more, the bismuth stratified compound is known, for example. However, the bismuth stratified compound which does not contain lead at all has the problem that Q<sub>max</sub> which becomes important is small, when applying to a resonator. Q<sub>max</sub> is tan $\theta$ <sub>max</sub> when setting maximum of a phase angle to  $\theta$ <sub>max</sub>. That is, when X is made into a reactance and R is made as resistance, it is the maximum of Q between resonance frequency and antiresonant frequency ( $=|X/R|$ ). An oscillation is stabilized, so

that  $Q_{\max}$  is large, and an oscillation by the low battery is attained.

[0008] the collection of lecture drafts of 16th ferroelectric application meetings (1999. 5.26-29) -- the report which raises  $Q_{\max}$  of the bismuth stratified compound which does not contain lead at all to the 97-98th page is indicated.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  is indicated by this report as a bismuth stratified compound which does not contain lead ( $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x$ ). It is  $\text{Me}=\text{Ba}$ , and calcium, La, Sm and Gd, and the range of Ba and calcium is  $x \leq 0.1$ , the range of Sm and Gd is  $x \leq 0.4$ , and La is added in  $x \leq 0.5$ . By the above-mentioned collection of lecture drafts,  $Q_{\max}$  in thickness length fundamental vibration is measured, and it is shown in Fig.2 that  $Q_{\max}$  improves by addition of La and that  $Q_{\max}$  falls by addition of Ba or calcium.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the electrostrictive ceramics which has the piezo-electric property which was high and was excellent excluding lead. [ of the Curie point ]

[0010]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by this invention of following the (1) - (5).

(1) When at least one sort of elements chosen from Sr, Ba, and calcium are expressed with MII and at least one sort of elements chosen from a lanthanoids are expressed with Ln, It is a bismuth stratified compound containing MII, Bi, Ti, Ln, and O. Electrostrictive ceramics whose mole-ratio  $\text{Ln}/(\text{Sr}+\text{Ln})$  is  $0 < \text{Ln}/(\text{Sr}+\text{Ln}) < 0.5$  including a  $\text{MII}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal and whose mole-ratio  $4 \text{ Bi}/\text{Ti}$  is  $4.000 < 4 \text{ Bi}/\text{Ti} \leq 4.030$ .

(2) Electrostrictive ceramics of the above (1) containing Mn oxide.

(3) Electrostrictive ceramics of the above (2) the content of Mn oxide converts into  $\text{MnO}$  and is [ above ] under 0.62 mass %.

(4) One electrostrictive ceramics of above-mentioned (1) - (3) containing Co oxide.

(5) Electrostrictive ceramics of the above (4) whose content of Co oxide is under 0.7 mass % in  $\text{CoO}$  conversion.

[0011]

[Embodiment of the Invention] When at least one sort of elements chosen from Sr, Ba, and calcium are expressed with MII and at least one sort of elements chosen from a lanthanoids are expressed with Ln, the electrostrictive ceramics of this invention is a bismuth stratified compound containing MII, Bi, Ti, Ln, and O, and is a multiple oxide including a  $\text{MII}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal.

[0012] Mole-ratio  $4 \text{ Bi}/\text{Ti}$  is  $4.000 < 4 \text{ Bi}/\text{Ti} \leq 4.030$  in the electrostrictive ceramics of this invention. Thus,  $Q_{\max}$  improves by making Bi rich to  $\text{MII}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  which is stoichiometric composition. However, if  $4 \text{ Bi}/\text{Ti}$  exceeds 4.03, insulation resistance will become low and polarization processing will become difficult. Moreover,  $Q_{\max}$  will also become rather low. In addition, in order to make the rate of improvement of  $Q_{\max}$  high, considering as  $4.010 < 4 \text{ Bi}/\text{Ti}$  is desirable. Moreover, in order to suppress the fall of insulation resistance further, being referred to as  $4 \text{ Bi}/\text{Ti} \leq 4.028$  is desirable.

[0013] The electrostrictive ceramics of this invention contains a lanthanoids oxide in order to raise  $Q_{\max}$  further. They are La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, among these, at least one sort of a lanthanoids of La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, and Yb is desirable, and its La is the most desirable. Mole-ratio  $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII})$  in the electrostrictive ceramics of this invention is  $0 < \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII}) < 0.5$ , and is  $0.03 \leq \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII}) \leq 0.3$  preferably.  $Q_{\max}$  will become rather low if  $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII})$  is too large. It is thought that the improvement in  $Q_{\max}$  by addition of Ln oxide is based on improvement in a degree of sintering. Moreover, this is improved by addition of Ln oxide although the  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  system ceramics which does not contain Ln oxide is difficult polarization.

[0014] Moreover,  $Q_{\max}$  can be raised also by making Mn oxide contain.  $Q_{\max}$  can be remarkably raised by carrying out compound addition of Mn oxide and the Ln oxide especially. However, if there are too many contents of Mn oxide, since insulation resistance will become low and polarization processing will become difficult, the content of Mn oxide is converted into  $\text{MnO}$  and is more preferably made below into 0.43 mass % still more preferably below 0.60 mass % under 0.62 mass %. On the other hand, in order to fully demonstrate the effectiveness by addition of Mn oxide, as for Mn oxide, it is desirable to convert into  $\text{MnO}$  and to contain more than 0.02 mass %, and when

it contains more than 0.03 mass %, especially the improvement effectiveness in  $Q_{\max}$  becomes high.

[0015] Moreover,  $Q_{\max}$  can be raised also by making Co oxide contain. In order to fully demonstrate the improvement effectiveness in  $Q_{\max}$ , it is desirable to carry out the content of CoO conversion to more than 0.1 mass %. However, if there are too many contents of Co oxide, insulation resistance will become large and polarization will become difficult. Therefore, the content of CoO conversion is preferably made under into 0.7 mass %, and is more preferably made below into 0.5 mass %. In addition, you may add independently, respectively and Mn oxide and Co oxide may be used together.

[0016] When the mole ratio in MII is expressed with  $Sr_xBa_yCa_z$  (however,  $x+y+z=1$ ), it is desirable that it is  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.9$ , and  $0 \leq z \leq 1$ . If the ratio y of Ba occupied to MII becomes high too much, it will become easy to fuse electrostrictive ceramics at the time of baking.

[0017] Although it is desirable to consist of this crystal substantially including the  $MIIBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal which is a bismuth stratified compound as for the electrostrictive ceramics of this invention, even if not completely homogeneous, it may contain the unusual appearance, for example. Although it is thought that Ln has mainly permuted the MII site of a  $MIIBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal in this electrostrictive ceramics, the part may permute other sites and the part may exist in the grain boundary.

[0018] Generally, that what is necessary is just that from which 4 Bi/Ti (=b) serves as said range in  $Bi_bTi_{(4-b)}(MII_{1-a}Ln_a)O_4$ , the presentation by the whole electrostrictive ceramics of this invention may be deflected from these, although MnO and CoO shall just be added to this when it contains Mn oxide and Co oxide. For example, the ratio to Ti (MII+Ln) may shift from stoichiometric composition about  $\pm 5\%$ . Moreover, the amount of oxygen may also change according to a valence, an oxygen defect, etc. of a metallic element.

[0019] Although Pb oxide, Cr oxide, Fe oxide, etc. may contain as an impurity thru/or a minute amount additive in the electrostrictive ceramics of this invention, the content of these oxides is converted into the oxide of stoichiometric composition, such as  $PbO$ ,  $Cr_2O_3$ , and  $Fe_2O_3$ , it is desirable that it is below the whole 0.5 mass %, respectively, and it is more desirable that it is below 0.5 mass % also in the sum total of these oxides. When there are too many contents of these oxides, the effectiveness of this invention may be spoiled. In addition, although it is most desirable that Pb is not contained in the electrostrictive ceramics of this invention, it will be substantially satisfactory if it is the content of above-mentioned extent.

[0020] The crystal grain of the electrostrictive ceramics of this invention does not have fusiform, and is needlelike. Although especially the diameter of average crystal grain is not limited, in the direction of a major axis, 1-10 micrometers is 3-5 micrometers more preferably.

[0021] The Curie point of the electrostrictive ceramics of this invention is easy to be able to consider as at least 380 degrees C or more, and to consider as 430 degrees C or more.

[0022] The electrostrictive ceramics of this invention is suitable for a resonator, a high-temperature-service sensor, etc.

[0023] Especially the mode used of the electrostrictive ceramics of this invention is not limited, for example, any modes, such as thickness longitudinal oscillation and thickness skid vibration, are available. Comparatively high  $Q_{\max}$  is obtained in thickness length fundamental vibration.

However, spurious vibration increases, consequently the stability of an oscillation becomes a little low. On the other hand, in the 3rd higher-harmonic mode of thickness longitudinal oscillation, although  $Q_{\max}$  becomes small, spurious vibration decreases. On the other hand, in thickness skid fundamental vibration,  $Q_{\max}$  with it is obtained. [ there is little spurious vibration and big enough ]

[0024] In addition, according to research of this invention persons, when thickness skid vibration was used, it turned out that the temperature characteristic of resonance frequency becomes comparatively steep, and the temperature dependence of an oscillation frequency becomes comparatively large. Then, as a result of repeating an experiment further, the fact of set the mole ratio in MII to  $x/6+0.2 \leq y \leq 0.8$ , i.e., by making into predetermined within the limits the ratio of Ba+calcium which occupies in MII at least, using Ba and/or calcium as MII, showed that the temperature characteristic of resonance frequency could be made quite flat.

[0025] Although electrostrictive ceramics including a  $MIIBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal was explained

above For example, a  $\text{MIIBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  mold crystal, a  $\text{MIIBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  mold crystal, a  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  mold crystal, a  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  mold crystal, and a  $\text{Bi}_{4.5}\text{MI}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal (MI -- Na --) Also in electrostrictive ceramics including at least one sort of alkali metals, such as K, and a  $\text{MIIIBi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  mold crystal, it is possible to raise  $Q_{\text{max}}$  by deflecting the ratio of the metallic element to contain from stoichiometric composition.

[0026] An example of the manufacture approach, next the method of manufacturing the electrostrictive ceramics of this invention is explained.

[0027] First, as a start raw material, an oxide or the compound which may change to an oxide by baking, for example, a carbonate, a hydroxide, an oxalate, a nitrate, etc. specifically prepare the powder of  $\text{MIICO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , and  $\text{MnCO}_3$  grade, and carry out wet blending of these with a ball mill etc.

[0028] Subsequently, temporary quenching is carried out. In addition, temporary shaping is usually carried out before temporary quenching. 700-1000 degrees C of temporary-quenching temperature are 750-850 degrees C more preferably. If temporary-quenching temperature is too low, a chemical reaction will not fully be completed but will become inadequate [ temporary quenching ]. On the other hand, subsequent grinding becomes difficult in order that a temporary Plastic solid may begin to sinter, if temporary-quenching temperature is too high. Although especially temporary-quenching time amount is not limited, considering as 1 - 3 hours is usually desirable.

[0029] The obtained temporary-quenching object is slurred and wet grinding is carried out using a ball mill etc. Although especially the mean particle diameter of the powder obtained by this grinding is not limited, when the ease of carrying out of subsequent shaping is taken into consideration, it is desirable to be referred to as about 1-5 micrometers.

[0030] The powder of a temporary-quenching object is dried after wet grinding, after carrying out small quantity (4 - 8 mass % extent) addition of the water at a dry matter, press forming is carried out by the pressure of 100 - 400MPa extent, and a Plastic solid is acquired. Under the present circumstances, binders, such as polyvinyl alcohol, may be added.

[0031] Subsequently, a Plastic solid is calcinated and electrostrictive ceramics is obtained. Burning temperature is preferably chosen from the range of 1100-1250 degrees C, and makes firing time preferably about 1 - 5 hours. Baking may be performed in atmospheric air and you may carry out in the ambient atmosphere where oxygen tension is lower than the inside of atmospheric air, a high ambient atmosphere, or a pure oxygen ambient atmosphere.

[0032] Polarization processing is performed after baking. Although what is necessary is just to determine the conditions of polarization processing suitably according to the presentation of electrostrictive ceramics, in polarization temperature, 150-250 degrees C and polarization time amount should just usually make polarization electric field 1.1 or more times of a coercive electric field for 1 - 30 minutes.

[0033]

[Example] In the following procedures, the electrostrictive ceramics sample shown in Table 1 was produced.

[0034] as a start raw material --  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , and  $\text{TiO}_2$  and  $\text{La}_2$  -- each powder of  $\text{O}_3$  and  $\text{MnCO}_3$  was blended so that the last presentation might serve as  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{BiTi}_4\text{O}_{15}+\text{MnO}$  (0.5 mass %), and wet blending was carried out for 16 hours with the ball mill which used the zirconia ball in pure water. b showing the content of Bi in the last presentation is shown in Table 1.

[0035] Subsequently, mixture was fully dried, and after carrying out temporary shaping, temporary quenching was carried out into air for 2 hours. Temporary-quenching temperature was chosen from the range of 800-1000 degrees C. After carrying out coarse grinding of the obtained temporary-quenching object with a mortar, the stone milling machine ground further. Subsequently, it dried, after pulverizing with a ball mill for 16 hours. Subsequently, after 10 mass % Adding the polyvinyl alcohol solution 10% as a binder and granulating, press forming was carried out by the pressure of 300MPa, and flat-surface dimension 20mmx20mm and a Plastic solid with a thickness of 13mm were acquired. After carrying out the vacuum packing of this Plastic solid, it fabricated by the pressure of 400MPa with a hydrostatic-pressure press.

[0036] The acquired Plastic solid was calcinated. Baking was performed in the well-closed container made from  $\text{MgO}$ , in order to prevent evaporation of Bi. Burning temperature was chosen from the

range of 1120-1235 degrees C, and firing time was made into 4 hours.

[0037] After cutting down flat-surface dimension 15mmx15mm and a plate with a thickness of 0.55mm, lap polish was carried out and sheet metal with a thickness of 440 micrometers was obtained from the obtained sintered compact. Cu electrode was formed in the vertical side of this sheet metal by vacuum evaporation, and the sample for piezo-electric property measurement and the sample for specific resistance measurement were obtained.

[0038] The electric field more than 1.5xEC (MV/m) were impressed for 1 minute all over the 250-degree C silicone oil bath, and polarization processing was performed to the sample for piezo-electric property measurement. In addition, Above EC is the coercive electric field of each sintered compact in 250 degrees C.

[0039] Subsequently, after removing Cu electrode by etching using FeCl<sub>2</sub> solution, it started to flat-surface dimension 7mmx4.5mm, and the chip was obtained so that the direction of polarization might turn into the thickness direction. Ag electrode for evaluating thickness longitudinal oscillation was formed in the vertical side of this chip with vacuum deposition. The dimension of this Ag electrode was made into 1 micrometer in the diameter of 1.5mm, and thickness.

[0040] About each sample, using impedance analyzer HP4194made from Hewlett Packard A, the impedance characteristic was measured in the 3rd higher-harmonic mode of thickness longitudinal oscillation, and Q<sub>max</sub> was calculated. A result is shown in Table 1.

[0041] Moreover, about the sample for specific resistance measurement, the electrical potential difference of 100V was impressed in 250 degrees C, and specific resistance was measured. A result is shown in Table 1.

[0042]

[Table 1]

サンプル No.	b	Q <sub>max</sub>	比抵抗 (Ωcm)
1 (比較)	3.874*	3.2941	5.06×10 <sup>9</sup>
2 (比較)	3.927*	3.0527	3.11×10 <sup>9</sup>
3 (比較)	3.962*	7.9218	2.86×10 <sup>9</sup>
4 (比較)	3.976*	9.7807	1.02×10 <sup>9</sup>
5 (比較)	3.988*	9.8662	1.00×10 <sup>9</sup>
6 (比較)	3.990*	10.0972	7.27×10 <sup>8</sup>
7 (比較)	3.993*	10.4652	6.80×10 <sup>8</sup>
8	4.013	11.6176	5.34×10 <sup>8</sup>
9	4.018	12.7677	4.71×10 <sup>8</sup>
10	4.019	12.0188	4.05×10 <sup>8</sup>
11	4.026	13.7195	3.36×10 <sup>8</sup>
12	4.029	11.0420	2.26×10 <sup>8</sup>
13 (比較)	4.041*	6.4221	2.06×10 <sup>8</sup>

\* : 限定範囲外

[0043] By carrying out within limits limited by this invention with Bi Rich from Table 1 shows that Q<sub>max</sub> improves in criticality and specific resistance high enough is obtained.

[0044] All the Curie temperature of this invention sample shown in Table 1 was 510 degrees C or more. When this invention sample shown in Table 1 was analyzed by powder X-ray diffractometry, the thing of a  $\text{MnBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal for which it has a single phase mostly was checked.

[0045] In addition, although the sample in the above-mentioned example was the presentation which added Mn, even when not adding Mn, and even when it changed to a part or all of Mn and Co was added, improvement in  $Q_{\text{max}}$  was accepted by adding Bi superfluously.

[0046]

[Effect of the Invention] According to this invention, the Curie point is high and electrostrictive ceramics which has the outstanding piezo-electric property is realized.

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220226

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/46  
C04B 35/495  
H01L 41/187

(21)Application number : 2000-030731

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 08.02.2000

(72)Inventor : TSUKADA GAKUO  
HIROSE MASAKAZU  
TERAUCHI JUNJI

## (54) PIEZOELECTRIC CERAMIC

## (57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic free from lead, having the high Curie point, and further having excellent piezoelectric characteristics.

SOLUTION: This piezoelectric ceramic is a bismuth layered compound containing MII, Bi, Ti, Ln and O (MII is at least one kind of elements selected from Sr, Ba and Ca; and Ln is at least one element selected from lanthanides), and contains MII<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> type crystal. Further, the molar ratio Ln/(Sr+Ln) satisfies the inequality: 0<Ln/(Sr+Ln)<0.5, and the molar ratio 4Bi/Ti satisfies the formula: 4.000<4Bi/Ti≤4.030.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3367929

[Date of registration] 08.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-220226

(P2001-220226A)

(43)公開日 平成13年8月14日(2001.8.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 4 G 0 3 0
35/495		35/00	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 J

審査請求 有 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-30731(P2000-30731)

(22)出願日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 塚田 岳夫

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 廣瀬 正和

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電セラミックス

(57)【要約】

【課題】 鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】 Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素をM<sup>11</sup>で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、M<sup>11</sup>、Bi、Ti、LnおよびOを含有するビスマス層状化合物であり、M<sup>11</sup>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>型結晶を含み、モル比Ln/(Sr+Ln)が0<Ln/(Sr+Ln)<0.5であり、モル比4Bi/Tiが4.000<4Bi/Ti≤4.030である圧電セラミックス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素をM<sup>11</sup>で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、M<sup>11</sup>、Bi、Ti、LnおよびOを含有するピスマス層状化合物であり、M<sup>11</sup>Bi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>型結晶を含み、モル比Ln/(Sr+Ln)が

$$0 < \text{Ln} / (\text{Sr} + \text{Ln}) < 0.5$$

であり、モル比4Bi/Tiが

$$4.000 < 4\text{Bi} / \text{Ti} \leq 4.030$$

である圧電セラミックス。

【請求項2】 Mn酸化物を含有する請求項1の圧電セラミックス。

【請求項3】 Mn酸化物の含有量がMnOに換算して0.62質量%未満である請求項2の圧電セラミックス。

【請求項4】 Co酸化物を含有する請求項1～3のいずれかの圧電セラミックス。

【請求項5】 Co酸化物の含有量がCoO換算で0.7質量%未満である請求項4の圧電セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レゾネータ、圧力センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】 圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】 現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT(PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>固溶体)系や、正方晶系のPT(PbTiO<sub>3</sub>)系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。

【0004】 しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が300～350℃程度のものが多い。これに対し現在のはんだ付け工程における処理温度は、通常、230～250℃なので、キュリー点が300～350℃程度の圧電材料ははんだ付け工程において特性劣化を生じやすい。しかも、鉛を含まないはんだ(鉛フリーはんだ)が実用化されると、はんだ付け工程における処理温度はさらに高くなる。したがって、圧電材料のキュリー点を高くすることは極めて重要である。

【0005】 また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛(PbO)を多量(60～70

質量%程度)に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の大気中への揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0006】 鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造のBaTiO<sub>3</sub>がよく知られているが、これはキュリー点が120℃と低いため、実用的ではない。また、特開平9-100156号公報には、ペロブスカイト構造の(1-x)(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-xNaNbO<sub>3</sub>固溶体が記載されているが、同公報にはキュリー点が370℃を超えるものは記載されていない。

【0007】 キュリー点を500℃以上にできる圧電体としては、例えばピスマス層状化合物が知られている。しかし、鉛を全く含有しないピスマス層状化合物は、レゾネータに適用する場合に重要となるQ<sub>max</sub>が小さいという問題がある。Q<sub>max</sub>とは、位相角の最大値をθ<sub>max</sub>としたときのtanθ<sub>max</sub>である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間におけるQ(=|X|/R)の最大値である。Q<sub>max</sub>が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

【0008】 第16回強誘電体応用会議(1999.5.26-29)の講演予稿集第97～98ページには、鉛を全く含有しないピスマス層状化合物のQ<sub>max</sub>を向上させる報告が記載されている。この報告には、鉛を含有しないピスマス層状化合物として(Sr<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>)Bi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>が記載されている。Me=Ba、Ca、La、Sm、Gdであり、BaおよびCaはx≤0.1の範囲で、SmおよびGdはx≤0.4の範囲で、Laはx≤0.5の範囲で添加されている。上記講演予稿集では、厚み縦基本振動におけるQ<sub>max</sub>を測定しており、Fig.2には、Laの添加によりQ<sub>max</sub>が向上することと、BaまたはCaの添加によりQ<sub>max</sub>が低下することが示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、下記(1)～(5)の本発明により達成される。

(1) Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素をM<sup>11</sup>で表し、ランタノイドから選択され

る少なくとも1種の元素をLnで表したとき、 $M^{1+}$ 、Bi、Ti、LnおよびOを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi, Ti, O_{1+}$ 型結晶を含み、モル比Ln/(Sr+Ln)が

$$0 < Ln / (Sr + Ln) < 0.5$$

であり、モル比4Bi/Tiが

$$4.000 < 4Bi / Ti \leq 4.030$$

である圧電セラミックス。

(2) Mn酸化物を含有する上記(1)の圧電セラミックス。

(3) Mn酸化物の含有量がMnOに換算して0.62質量%未満である上記(2)の圧電セラミックス。

(4) Co酸化物を含有する上記(1)～(3)のいずれかの圧電セラミックス。

(5) Co酸化物の含有量がCoO換算で0.7質量%未満である上記(4)の圧電セラミックス。

【0011】

【発明の実施の形態】Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素を $M^{1+}$ で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、本発明の圧電セラミックスは、 $M^{1+}$ 、Bi、Ti、LnおよびOを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi, Ti, O_{1+}$ 型結晶を含む複合酸化物である。

【0012】本発明の圧電セラミックス中において、モル比4Bi/Tiは、

$$4.000 < 4Bi / Ti \leq 4.030$$

である。このように、化学量論組成である $M^{1+}Bi, Ti, O_{1+}$ に対しBiをリッチとすることにより、 $Q_{max}$ が向上する。ただし、4Bi/Tiが4.03を超える、絶縁抵抗が低くなって分極処理が困難となる。また、 $Q_{max}$ もかえって低くなってしまふ。なお、 $Q_{max}$ の向上率を高くするためには、

$$4.010 < 4Bi / Ti$$

とすることが好ましい。また、絶縁抵抗の低下をさらに抑えるためには、

$$4Bi / Ti \leq 4.028$$

とすることが好ましい。

【0013】本発明の圧電セラミックスは、 $Q_{max}$ をさらに向上させるために、ランタノイド酸化物を含有する。ランタノイドは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらのうちでは、La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、ErおよびYbの少なくとも1種が好ましく、Laが最も好ましい。本発明の圧電セラミックス中におけるモル比Ln/(Ln+ $M^{1+}$ )は、

$$0 < Ln / (Ln + M^{1+}) < 0.5$$

であり、好ましくは

$$0.03 \leq Ln / (Ln + M^{1+}) \leq 0.3$$

である。Ln/(Ln+ $M^{1+}$ )が大きすぎると、 $Q_{max}$ がかえって低くなってしまふ。Ln酸化物の添加による

$Q_{max}$ の向上は、焼結性の向上によると考えられる。また、Ln酸化物を含有しないCaBi,Ti, $O_{1+}$ 系セラミックスは分極が困難であるが、Ln酸化物の添加によりこれが改善される。

【0014】また、Mn酸化物を含有させることによっても $Q_{max}$ を向上させることができる。特に、Mn酸化物とLn酸化物とを複合添加することにより、 $Q_{max}$ を著しく向上させることができる。ただし、Mn酸化物の含有量が多すぎると絶縁抵抗が低くなって分極処理が困難となることから、Mn酸化物の含有量はMnOに換算して好ましくは0.62質量%未満、より好ましくは0.60質量%以下、さらに好ましくは0.43質量%以下とする。一方、Mn酸化物の添加による効果を十分に発揮させるためには、Mn酸化物はMnOに換算して0.02質量%以上含有されることが好ましく、0.03質量%以上含有される場合、特に $Q_{max}$ 向上効果が高くなる。

【0015】また、Co酸化物を含有させることによっても $Q_{max}$ を向上させることができる。 $Q_{max}$ 向上効果を十分に発揮させるためには、CoO換算の含有量を0.1質量%以上とすることが好ましい。ただし、Co酸化物の含有量が多すぎると、絶縁抵抗が大きくなって分極が難しくなる。そのため、CoO換算の含有量は、好ましくは0.7質量%未満とし、より好ましくは0.5質量%以下とする。なお、Mn酸化物とCo酸化物とは、それぞれ単独で添加してもよく、併用してもよい。

【0016】 $M^{1+}$ 中のモル比をSr、Ba、Ca、(ただし、 $x+y+z=1$ )で表したとき、

$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0 \leq y \leq 0.9,$$

$$0 \leq z \leq 1$$

であることが好ましい。 $M^{1+}$ に占めるBaの比率yが高くなりすぎると、焼成時に圧電セラミックスが熔融しやすくなる。

【0017】本発明の圧電セラミックスは、ピスマス層状化合物である $M^{1+}Bi, Ti, O_{1+}$ 型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、Lnは $M^{1+}Bi, Ti, O_{1+}$ 型結晶の $M^{1+}$ サイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換していてもよく、また、一部が結晶粒界に存在していてもよい。

【0018】本発明の圧電セラミックスの全体組成は、一般に、( $M^{1+}_{1-x}Ln_x$ )Bi,Ti,Oにおいて、4Bi/Ti(=b)が前記範囲となるものであればよく、また、Mn酸化物やCo酸化物を含有する場合には、これにMnOやCoOが付加されたものとすればよいが、これらから偏倚していてもよい。例えば、Tiに対する( $M^{1+}+Ln$ )の比率が、化学量論組成から±5%程度ずれていてもよい。また、酸素量も、金属元素の価数や

酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0019】本発明の圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてPb酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、 $PbO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、本発明の効果を損なうことがある。なお、本発明の圧電セラミックスにはPbが含まれないことが最も好ましいが、上記程度の含有量であれば実質的に問題はない。

【0020】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは $1\sim10\mu m$ より好ましくは $3\sim5\mu m$ である。

【0021】本発明の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも $380^\circ C$ 以上とすることができ、 $430^\circ C$ 以上とすることも容易である。

【0022】本発明の圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。

【0023】本発明の圧電セラミックスの使用モードは特に限定されず、例えば厚み縦振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。厚み縦基本振動では比較的高い $Q_{max}$ が得られる。ただし、スプリアス振動が多くなり、その結果、発振の安定性がやや低くなる。これに対し、厚み縦振動の3次高調波モードでは、 $Q_{max}$ は小さくなるがスプリアス振動は減少する。一方、厚みすべり基本振動では、スプリアス振動が少なく、かつ、十分に大きな $Q_{max}$ が得られる。

【0024】なお、本発明者らの研究によれば、厚みすべり振動を用いる場合には、共振周波数の温度特性が比較的急峻となり、発振周波数の温度依存性が比較的大きくなることがわかった。そこで、さらに実験を重ねた結果、 $M^{1+}$ 中のモル比を

$$x/6+0.2\leq y\leq 0.8$$

とすることにより、すなわち、 $M^{1+}$ として少なくともBaおよび/またはCaを用い、 $M^{1+}$ 中に占めるBa+Caの比率を所定範囲内とすることにより、共振周波数の温度特性をかなり平坦にできることがわかった。

【0025】以上では、 $M^{1+}Bi,Ti,O_3$ 型結晶を含む圧電セラミックスについて説明したが、例えば $M^{1+}Bi,Nb,O_3$ 型結晶、 $M^{1+}Bi,Ta,O_3$ 型結晶、 $Bi,TiNbO_3$ 型結晶、 $Bi,Ti,O_3$ 型結晶、 $Bi_{1-x}M^{1+}_x,Ti,O_3$ 型結晶 ( $M^{1+}$ はNa、K等のアルカリ金属元素の少なくとも1種)、 $M^{1+}_2Bi,Ti,O_3$ 型結晶を含む圧電セラミックスにおいても、含有される金属元素の比を化学量論組成から偏倚させることにより、 $Q_{max}$ を向上させることが可能である。

【0026】製造方法

次に、本発明の圧電セラミックスを製造する方法の一例を説明する。

【0027】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には $M^{1+}CO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $MnCO_3$ 等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0028】次いで仮焼する。なお、通常、仮焼前に仮成形する。仮焼温度は、好ましくは $700\sim1000^\circ C$ 、より好ましくは $750\sim850^\circ C$ である。仮焼温度が低すぎると、化学反応が十分に終了せず、仮焼が不十分となる。一方、仮焼温度が高すぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉砕が困難となる。仮焼時間は特に限定されないが、通常、1～3時間とすることが好ましい。

【0029】得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉砕する。この粉砕により得られる粉末の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしやすさを考慮すると、 $1\sim5\mu m$ 程度とすることが好ましい。

【0030】湿式粉砕後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量 ( $4\sim8$  質量%程度) 添加した後、 $100\sim400 MPa$ 程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0031】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは $1100\sim1250^\circ C$ の範囲から選択し、焼成時間は好ましくは1～5時間程度とする。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中で行ってもよい。

【0032】焼成後、分極処理を施す。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は $150\sim250^\circ C$ 、分極時間は1～30分間、分極電界は抗電界の1.1倍以上とすればよい。

【0033】

【実施例】以下の手順で、表1に示す圧電セラミックスサンプルを作製した。

【0034】出発原料として、 $SrCO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $MnCO_3$ の各粉末を、最終組成が $Sr_{0.9}La_{0.1}Bi,Ti,O_3+MnO$  (0.5 質量%) となるように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したボールミルにより16時間湿式混合した。最終組成におけるBiの含有量を表すbを、表1に示す。

【0035】次いで、混合物を十分に乾燥し、仮成形した後、空気中において2時間仮焼した。仮焼温度は $800\sim1000^\circ C$ の範囲から選択した。得られた仮焼物を乳鉢で粗粉砕した後、さらに、らいかい機で粉砕した。

次いで、ボールミルで16時間微粉碎した後、乾燥した。次いで、バインダとして10%ポリビニルアルコール溶液を10質量%加えて顆粒化した後、300MPaの圧力でプレス成形し、平面寸法20mm×20mm、厚さ13mmの成形体を得た。この成形体を真空パックした後、400MPaの圧力で静水圧プレスにより成形した。

【0036】得られた成形体を焼成した。焼成は、Biの蒸発を防ぐためにMgO製の密閉容器中で行った。焼成温度は1120～1235℃の範囲から選択し、焼成時間は4時間とした。

【0037】得られた焼結体から、平面寸法15mm×15mm、厚さ0.55mmの板状体を切り出した後、ラップ研磨して厚さ440μmの薄板を得た。この薄板の上下面にCu電極を蒸着により形成し、圧電特性測定用サンプルと比抵抗測定用サンプルとを得た。

【0038】圧電特性測定用サンプルには、250℃のシリコンオイルバス中において、 $1.5 \times E_c$  (MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施した。なお、上記 $E_c$ は、250℃における各焼結体の抗電界である。

【0039】次いで、FeCl<sub>3</sub>溶液を用いてエッチングすることによりCu電極を除去した後、分極方向が厚さ方向となるように、平面寸法7mm×4.5mmに切り出してチップを得た。このチップの上下面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極を蒸着法により形成した。このAg電極の寸法は、直径1.5mm、厚さ1μmとした。

【0040】各サンプルについて、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aを用いて、厚み縦振動の3次高調波モードでインピーダンス特性を測定し、 $Q_{max}$ を求めた。結果を表1に示す。

【0041】また、比抵抗測定用サンプルについては、250℃において100Vの電圧を印加し、比抵抗を測定した。結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

サンプル No.	b	$Q_{max}$	比抵抗 ( $\Omega \text{cm}$ )
1 (比較)	3.874*	3.2941	$5.06 \times 10^9$
2 (比較)	3.927*	3.0527	$3.11 \times 10^9$
3 (比較)	3.962*	7.9218	$2.86 \times 10^9$
4 (比較)	3.976*	9.7807	$1.02 \times 10^9$
5 (比較)	3.988*	9.8662	$1.00 \times 10^9$
6 (比較)	3.990*	10.0972	$7.27 \times 10^8$
7 (比較)	3.993*	10.4652	$6.80 \times 10^8$
8	4.013	11.6176	$5.34 \times 10^8$
9	4.018	12.7677	$4.71 \times 10^8$
10	4.019	12.0188	$4.05 \times 10^8$
11	4.026	13.7195	$3.36 \times 10^8$
12	4.029	11.0420	$2.26 \times 10^8$
13 (比較)	4.041*	6.4221	$2.06 \times 10^8$

\*: 限定範囲外

【0043】表1から、本発明で限定する範囲内においてBiリッチとすることにより、 $Q_{max}$ が臨界的に向上し、かつ、十分に高い比抵抗が得られることがわかる。

【0044】表1に示す本発明サンプルのキュリー温度は、すべて510℃以上であった。表1に示す本発明サンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $M^{1+}Bi, Ti, O_{11}$ 型結晶のほぼ単一相となっていることが確認された。

【0045】なお、上記実施例におけるサンプルはMnを添加した組成であるが、Mnを添加しない場合でも、また、Mnの一部または全部に替えてCoを添加した場合でも、Biを過剰に添加することにより $Q_{max}$ の向上が認められた。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスが実現する。

フロントページの続き

(72)発明者 寺内 順治  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA08 AA09 AA10 AA11 AA13  
AA16 AA25 AA28 AA43 BA10  
CA01  
4G031 AA04 AA05 AA06 AA09 AA11  
AA19 AA22 AA35 BA10 CA01

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成14年1月9日(2002. 1. 9)

【公開番号】特開2001-220226(P2001-220226A)

【公開日】平成13年8月14日(2001. 8. 14)

【年通号数】公開特許公報13-2203

【出願番号】特願2000-30731(P2000-30731)

【国際特許分類第7版】

C04B 35/46

35/495

H01L 41/187

【F I】

C04B 35/46 J

35/00 J

H01L 41/18 101 J

【手続補正書】

【提出日】平成13年7月26日(2001. 7. 26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素を $M^{1+}$ で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、 $M^{1+}$ 、Bi、Ti、LnおよびOを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi_xTi_yO_z$ 型結晶を含み、モル比 $Ln/(M^{1+}+Ln)$ が

$$0 < Ln / (M^{1+} + Ln) < 0.5$$

であり、モル比 $4Bi/Ti$ が

$$4.000 < 4Bi/Ti \leq 4.030$$

である圧電セラミックス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(5)の本発明により達成される。

(1) Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素を $M^{1+}$ で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、 $M^{1+}$ 、Bi、Ti、LnおよびOを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi_xTi_yO_z$ 型結晶を含み、モル比 $Ln/(M^{1+}+Ln)$ が

$$0 < Ln / (M^{1+} + Ln) < 0.5$$

であり、モル比 $4Bi/Ti$ が

$$4.000 < 4Bi/Ti \leq 4.030$$

である圧電セラミックス。

(2) Mn酸化物を含有する上記(1)の圧電セラミックス。

(3) Mn酸化物の含有量がMnOに換算して0.62質量%未満である上記(2)の圧電セラミックス。

(4) Co酸化物を含有する上記(1)～(3)のいずれかの圧電セラミックス。

(5) Co酸化物の含有量がCoO換算で0.7質量%未満である上記(4)の圧電セラミックス。